

Rec'd PCT/PTO  
PCT/03

21 SEP 2004

09907

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 MAY 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-100200

[ST.10/C]:

[JP2002-100200]

出 願 人

Applicant(s):

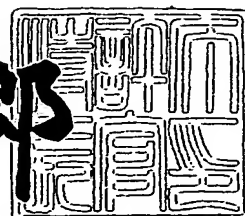
スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3018774

【書類名】 特許願

【整理番号】 1015295

【提出日】 平成14年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09J133/14

【発明の名称】 導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シート

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内

    【氏名】 武田 正明

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内

    【氏名】 三井 明彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内

    【氏名】 川手 恒一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内

    【氏名】 石井 栄美

【特許出願人】

    【識別番号】 599056437

    【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】

    【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906846

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体及びカルボキシル基を有するロジンを含み、電子線照射により前記共重合体のエチレン間に架橋を施した熱硬化性接着剤組成物からなる熱硬化性接着シートであって、所望の位置に貫通開口領域を設けたシート、(B) 前記所望の位置に設けられた貫通開口領域に配設された低融点ハンダとを含む、導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シート。

【請求項2】 前記熱硬化性接着剤組成物はエチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体をさらに含む、請求項1記載の熱硬化型接着シート。

【請求項3】 前記熱硬化型接着シートはその片面又は両面に剥離シート(C)をさらに有する、請求項1又は2記載の熱硬化型接着シート。

【請求項4】 前記熱硬化型接着シートは、電子素子と放熱手段との間に配置され、それらを接着するために用いられる放熱用接着シートである、請求項1～3のいずれか1項記載の熱硬化型接着シート。

【請求項5】 前記貫通開放領域は、前記電子素子に配置される領域に対応する、請求項4記載の熱硬化型接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シートに関する。このような接着シートは、ICチップなどの電子素子と、かかる素子から発生する熱を放射する放熱板との接着に特に有効に用いられる。

【0002】

【従来の技術】

図1に断面図として示されるようなTAB方式又はTBGA(テープボールグリッドアレイ)方式と呼ばれる実装方式の電子部品において、ICチップAは、TAB(タブ)(絶縁性フィルムに金属配線を有するテープ)Bに接続されて

おり、タブB上に設けられたハンダボールCが配線基板（図示されていない）に接続されるようになっている。また、ICチップAは、そこから発生する熱を放散し、そして帯電を防止するために導電性接着剤Dによって放熱板Eに接着されている。さらに、ICチップAに接続されたタブBを安定させ、そして電子部品全体の強度を上げるために、タブBと放熱板Eとの間にはスティフナーFが熱硬化型接着剤Gを介して配置されている。図示したような電子部品において、ICチップAに帯電するノイズを除去するために、接地導回路Hを設ける必要があり、それは放熱板EからタブBまでをハンダ付けすることで形成される。ここで、導電性接着剤としては、導電性銀ペーストなどの銀粉を混ぜ込んだ導電性接着剤が古くから用いられている。

#### 【0003】

しかしながら、上記の導電性接着剤では、絶縁性ポリマーもしくはモノマーに、多量の銀粉、その他の金属フィラーを分散させているため、材料コストが高くなり、導電性接着剤が非常に高価になるといったコスト面の問題がある。したがって、図1に示すようなTAB方式では、大面積の接着に用いることが困難となり、放熱板からの接地に安価なハンダを使用しなければならず、実装工程が複雑化していた。また、近年、ICチップの集積化によって消費電力が高くなるにつれて、その発熱量が増大してきている。しかし、上記のような銀粉などを混ぜ込んだ導電性接着剤では、一般に熱伝導率が $3 \sim 5 \text{ W/mK}$ で、発熱量の多いICチップの実装の際には、十分な放熱対策が行なえなくなりつつあり、性能的に不十分である。

#### 【0004】

したがって、より安価で、高い熱伝導率をもつ導電性接着シートが望まれている。特開平11-21522号公報は、支持基材の片面又は両面に複数本の筋状熱伝導部と筋状接着部とが交互に並設されている熱伝導性接着シートを開示している。具体的には、筋状熱伝導部は熱伝導ペースト（銀などの熱伝導性粉末と樹脂の溶剤溶液との混合物）を塗工する方式と、複数枚の接着シートと熱伝導性シートとを積層一体化してなる円形ディスクを低温において回転させて外周から連続的に一定厚みで切断する方式により形成されることが開示されている。ここに

開示された接着シートは、電子部品を温度センサーに固定するために使用されるものであるが、これをICチップと放熱板との接着に使用する場合、熱伝導率が不十分であり、十分な放熱対策が行なえない。また、用いる金属が依然として多量であり、また、後者の方式では製造過程において低温処理が必要であることから、このような接着シートは非常に高コストで生産性も低いものとなる。

## 【0005】

特開平5-259671号公報は、マトリックス樹脂中に複数の熱伝導性フィラーが分散した放熱シートであって、熱伝導性フィラーが放熱シートの厚さ方向を貫通するとともに、その両端面がマトリックス樹脂の表面に露出しているように熱伝導性フィラーがマトリックス樹脂中に配向した放熱シートを開示している。マトリックス樹脂としては被冷却物品との密着性を得るために、シリコーンゴム、ポリオレフィン系エラストマーが用いられ、また、熱伝導性フィラーとしては、金、銅、アルミニウムなどの金属材料が例示されている。このような放熱シートにおいて、シートの表面にフィラーを露出させるために、高粘度の接着剤をマトリックス樹脂として用いることが難しい。また、フィラーの露出部分はパラフィンやスチレンゴムなどのマスキング剤によって樹脂膜が形成しないような処理を施される必要があり、ホットメルト系の樹脂をコーティングすることは非常に困難である。

## 【0006】

また、微細電極又は微細配線の電気接続を、各々の電極又は配線間の電気絶縁を確保しながら行なうための異方性導電性接着フィルムも種々の特許文献において開示されている。特開平8-306415号公報及び特開平3-266306号公報は、ポリイミドなどの絶縁性フィルムに、厚み方向に導通する多数の微細貫通孔を形成し、この多数の貫通孔に金属物質を充填した異方導電性接着フィルムを開示している。金属物質の充填は、具体的には、リベット状の金属突出物のパンプを形成することで行なわれ、この金属がフィルムから脱落するのを防止している。リベット状のパンプの形成には、メッキ、スパッタリングなどの方法が開示されているが、これらの方法では、生産性が低く、接着フィルムへの汚染も懸念される。さらに、このような異方導電性接着フィルムは、微細配線などの電

気接続を行なうものであり、貫通孔は15～100 $\mu$ mと小さい。このため、接着フィルムの熱伝導性は低くなり、放熱用途には向かない。

## 【0007】

特開平5-205531号公報は、絶縁性接着シートに設けた孔に金属膜を充填した異方導電膜を開示している。金属膜の充填は、転写シート上に転写可能に設けた金属膜を、接着シートに設けられた孔に転写することで行なわれる。充填には、充填する面積以上の金属膜が必要であるため、コストが高くなる。また、充填は、押圧切断方式であるため、工程中もしくは搬送中に金属膜が脱落するおそれがある。さらに、このような異方導電性接着フィルムは、特開平8-306415号公報及び特開平3-266306号公報記載の異方導電性接着フィルムと同様、微細配線などの電気接続を行なうものであって、熱伝導性は低く、放熱用途には向かない。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、より安価で、高い熱伝導率及び導電性を有する熱硬化型接着シートを提供することである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によると、(A) エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体及びカルボキシル基を有するロジンを含み、電子線照射により前記共重合体のエチレン間に架橋を施した熱硬化性接着剤組成物からなる熱硬化性接着シートであって、所望の位置に貫通開口領域を設けたシート、(B) 前記所望の位置に設けられた貫通開口領域に配設された低融点ハンダとを含む、導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シートが提供される。

このような熱硬化型接着シートは、所望の領域のみに高い導電性及び高い熱伝導性を厚さ方向に付与することができる。また、従来の導電性接着剤よりも金属の使用量を低減することができる。このような熱硬化型接着シートは半導体素子などの電子素子を放熱板に接着するのに特に有用である。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

## 熱硬化型接着シート

本発明の熱硬化型接着シートは、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体及びカルボキシル基を有するロジンを含み、電子線照射により前記共重合体のエチレン間に架橋を施した熱硬化性接着剤組成物からなる熱硬化性接着シートが用いられる。この接着シートは、所望の位置に貫通開口領域を有し、この位置に導電性及び熱伝導性を付与するために低融点ハンダが配設される。熱硬化性接着剤組成物（以下、単に「接着剤組成物」と呼ぶこともある。）は、常温で固体であるが、所定の温度において、比較的低圧、短時間で（たとえば、100～200℃の温度、0.1～10 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、0.1～30秒間で）熱圧着でき、圧着時の加熱または圧着後の加熱（ポストキュア）により、水分を必要とせずに硬化（架橋）させることができる。なお、本明細書において「常温」という用語は、約25℃を意味する。

## 【0011】

熱硬化を行う時の加熱温度は通常150℃を超え、加熱時間は通常1分以上である。熱硬化反応は、実質的に、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体の「エポキシ基」と、カルボキシル基を有するロジンの「カルボキシル基」との間の反応であり、このため、水分等の反応副生成物は発生しない。

## 【0012】

本発明で用いる接着剤組成物の前駆体は、通常のホットメルト接着剤に比べて低い温度（たとえば、120℃以下）で溶融し、容易にホットメルトコーティングできる。また、ホットメルト時の流動性が比較的高く、コーティングまたはフィルム状に成形するために溶剤を必要としない。なお、用語「前駆体」とは、電子線照射による分子間架橋が形成される前の状態を意味する。

## 【0013】

分子間架橋は、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体のエチレン単位の間形成される。この様な分子間における架橋反応は、電子線照射により、エチレン単位がラジカル的に活性化され、エチレン単位間で進行する。

## 【0014】



この様な架橋構造は、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる。弾性率の向上により、2つの被着体の間に挟まれた接着剤組成物の層が、熱圧着操作の際に過度に大きく流動することを防ぎ、接着剤組成物が被着体の間からはみ出したり、接着剤の層の厚みが小さくなりすぎて接着性能が低下することを効果的に防止する。

#### 【0015】

上記の様な性能を制御する接着剤組成物の弾性率は、150℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) により規定するのが望ましい。しかしながら、本発明で用いる接着剤組成物は、加熱により硬化反応が進行するので、通常この温度では一定の弾性率を示さない。そこで、接着剤組成物の貯蔵弾性率を次のように定義する。使用前（熱圧着前等、被着体上へ適用する前）の接着剤組成物を試料とし、動的粘弾性測定装置を用いて、試料の温度を80℃から280℃まで、昇温速度5℃/分で昇温し、剪断速度6.28 rad/秒で貯蔵弾性率を測定する。そして、得られるチャート（温度対貯蔵弾性率）上で、150℃における貯蔵弾性率の値を、「接着剤組成物の貯蔵弾性率」と定義する。

#### 【0016】

このように定義した接着剤組成物の貯蔵弾性率は、通常  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>、好適には  $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup> の範囲である。この貯蔵弾性率が小さすぎると、熱圧着操作における流動を防止する効果が低下し、反対に大きすぎると、瞬間的な熱圧着（たとえば30秒以下）操作での接着（仮接着）が不良になるおそれがある。この様な仮接着が不良であると、接着した部品を後工程（たとえば、ポストキュア工程）へ運搬する時に、部品が接着シートから脱離する恐れがある。

#### 【0017】

メルトコーティングまたは押出成形の際の加熱温度での、グリシジル（メタ）アクリレート共重合体と、カルボキシル基を有するロジンとの硬化反応は極めて緩やかであり、接着剤組成物の前駆体がゲル化したり、その粘性（複素弾性率）が連続生産が困難になる様なレベルまで上昇することはない。また、90℃未満では硬化反応は実質的には進行しないので、接着剤組成物の貯蔵安定性を高める

ことができる。一方、150℃を超える温度では硬化反応が急速に進行するので、ポストキュア等の熱硬化処理時間を容易に短縮できる。

#### 【0018】

本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤組成物の前駆体をシート状に成形し、その成形物に電子線を照射し、共重合体の分子間の架橋構造を形成して製造することができる。

#### 【0019】

エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体は、接着剤組成物を所定の温度にて加熱したときに、カルボキシル基を有するロジンと硬化反応して、硬化物の凝集力を高める働きをする。このような高凝集力は、接着剤組成物の剥離接着力等の接着性能を向上させるのに有利である。また、電子線照射により、共重合体どうしの分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。

#### 【0020】

加えて、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体は、接着剤組成物の前駆体を比較的低温で溶融させ、メルトコーティングを容易にする作用も有する。また、接着剤組成物に良好な熱接着性を付与する。この「熱接着性」は、接着剤組成物を溶融して被着体に密着した後、冷却、固化した段階での被着体に対する接着性を意味する。

#### 【0021】

エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体は、たとえば(i)グリシジル（メタ）アクリレートモノマーと(ii)エチレンモノマーとを含んでなるモノマー混合物を出発モノマーとして重合して得ることができる。また、本発明の効果を損なわない限り、上記モノマーに加えて第3のモノマー、例えばプロピレン、アルキル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル等を使用できる。この場合、アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数は、通常1～8の範囲である。エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体の具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレートとエチレンの2元共重合体、グリシジル（メタ）アクリレート、酢酸ビニルおよびエチレンの3元共重合体、グリシジル（メタ）アクリレート、

エチレン、およびアルキル(メタ)アクリレートの3元共重合体を挙げることができる。

#### 【0022】

この様なエチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体は、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰返し単位を、高分子全体に対して、通常50重量%以上、好適には75重量%以上含む。また、上記繰返し単位中の、グリシジル(メタ)アクリレート(G)とエチレン(E)の重量比(G:E)は、好適には50:50~1:99、特に好適には20:80~5:95の範囲である。エチレンの含有量が少なすぎると、ロジンに対する相溶性が低下し、均一な組成物ができないおそれがあり、また、電子線架橋が困難になるおそれがある。反対に、エチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体は、1種単独でまたは2種以上の混合物として使用することができる。

#### 【0023】

エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体の190℃において測定したメルトフローレート(以下、「MFR」と略する場合もある。)は、通常1(g/10分)以上である。1以上であれば、接着剤組成物の熱接着が可能である。しかしながら、接着剤組成物の前駆体のメルトコーティングを容易にするためには、好適には150(g/10分)以上である。一方、MFRが大きすぎると、硬化した組成物の凝集力が低下するおそれがある。これらの観点から、MFRは、特に好適には200~1000(g/10分)の範囲である。

#### 【0024】

ここで、「MFR」は、JIS K 6760の規定に従い測定された値である。また、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体の重量平均分子量は、MFRが上記の様な範囲になる様に選択する。

#### 【0025】

接着剤組成物に含まれるエチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体の割合は、通常10~95重量%である。10重量%未満では硬化物の凝集力を高める効果が低下するおそれがあり、反対に95重量%を超えると、熱圧着時の

接着力が低下するおそれがある。この様な観点から、好適には30～88重量%、特に好適には40～85重量%の範囲である。なお、上記割合は、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体、場合により存在する後述のエチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体及びカルボキシル基を有するロジンの合計重量を基準とする。

## 【0026】

接着剤組成物は、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体以外に、場合により、エチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体を含むこともできる。この共重合体は、接着剤組成物の前駆体を比較的低温で溶融させ、メルトコーティングを容易にし、接着剤組成物の熱接着性を高める様に作用する。また、電子線照射により、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体および/またはエチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。また、エチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体はエチレンーグリシジル(メタ)アクリレートに比べて吸水性が低いので、接着剤組成物またはその前駆体の耐水性を高める様にも作用する。さらに、一般に、エチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体は、エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体に比べて軟化点が低いので、硬化した組成物が熱サイクルを受けた時に内部応力を緩和し、接着性能を高める働きも有する。

## 【0027】

エチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体は、たとえば、アルキル(メタ)アクリレートモノマーとエチレンモノマーとを含んでなるモノマー混合物を出発モノマーとして重合して得ることができる。また、本発明の効果を損なわない限り、上記モノマーに加えて第3のモノマー、例えば、プロピレン、酢酸ビニル等を使用できる。

## 【0028】

アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、好適には1～4の範囲である。アルキル基の炭素数が4を超えると、架橋後の組成物の弾性率を高めることができないおそれがある。

## 【0029】

エチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体の具体例としては、アルキル（メタ）アクリレートとエチレンの2元共重合体、アルキル（メタ）アクリレート、酢酸ビニルおよびエチレンの3元共重合体を挙げることができる。この様な共重合体は、アルキル（メタ）アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰返し単位を、高分子全体に対して、通常50重量%以上、好適には75重量%以上含む。

## 【0030】

上記繰返し単位中の、アルキル（メタ）アクリレート（A）とエチレン（E）の重量比（A：E）は、好適には60：40～1：99、特に好適に50：50～5：95の範囲である。エチレンの含有量が少なすぎると、電子線架橋による弾性率の向上効果が低下するおそれがあり、反対にエチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。エチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体は、1種単独でまたは2種以上の混合物として使用することができる。

## 【0031】

エチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体の190℃において測定したMFRは、エチレン-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体の場合と同様の理由から、通常1（g/10分）以上、好適には150（g/10分）以上、特に好適には200～1000（g/10分）の範囲である。この共重合体の重量平均分子量は、MFRが上記の様な範囲になる様に選択される。

## 【0032】

接着剤組成物にエチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体が含まれるならば、その割合は、通常、80重量%以下である。80重量%を超えると、組成物の熱硬化性が低下するおそれがあるからである。エチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体の割合は、通常、4～80重量%、好適には10～60重量%、特に好適には15～50重量%の範囲である。なお、上記割合は、エチレン-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体及びカルボキシル基を有するロジンの合計重量を基準とする。

## 【0033】

カルボキシル基を有するロジンは、熱硬化操作において、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体と反応し、接着剤組成物を熱硬化し、接着性能を高める様に作用する。ロジンとしては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、またはそれらを化学変性したもの（たとえば、重合ロジン）が使用できる。

## 【0034】

ロジンの酸価は、好適には100～300 (mg KOH/g) である。酸価が低すぎると、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、加熱成形時の安定性（粘性の上昇防止効果）が損なわれるおそれがある。なお、ここで「酸価」とは、試料1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で表された値である。

## 【0035】

ロジンの軟化点は、好適には50～200℃、特に好適には70～150℃である。軟化点が低すぎると、貯蔵中にエチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体との反応が生じ、貯蔵安定性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがある。なお、ここで「軟化点」とは、JIS K 6730にしたがって測定した値である。

## 【0036】

接着剤組成物に含まれるロジンの割合は、通常1～20重量%である。1重量%未満では組成物の硬化性および熱接着性が低下するおそれがあり、反対に20重量%を超えると、硬化後の組成物の接着性能が低下するおそれがある。この様な観点から、好適には2～15重量%、特に好適には3～10重量%の範囲である。なお、上記割合は、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体、場合により存在するエチレンーアルキル（メタ）アクリレート共重合体及びカルボキシル基を有するロジンの合計重量を基準とする。

## 【0037】

ロジンは、1種単独でまたは2種以上の混合物として使用することができ、ま

た、本発明の効果を損なわない限り、カルボキシル基を実質的に持たないロジンも併用することができる。

#### 【0038】

接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない限り、上記成分に加えて、種々の添加剤を含むことができる。この様な添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填材（無機フィラー、導電性粒子、顔料等）、ワックス等の滑剤、ゴム成分、粘着付与剤、架橋剤、硬化促進剤等が例示できる。

#### 【0039】

硬化反応は、150℃以上の温度で進行し、1分～24時間の範囲の時間の加熱（圧着時の加熱またはポストキュア）により、十分な接着力（たとえば、4～15 kg/25 mm以上）を発現できる。

#### 【0040】

本発明に使用される接着シートは、たとえば、次のようにして製造できる。まず、エチレンーグリジシル（メタ）アクリレート共重合体およびロジンを含み、場合により、エチレンーアルキル（メタ）アクリレート共重合体を含む接着剤組成物の前駆体を用意する。次に、その前駆体を、基材の上にメルトコーティングし、前駆体のフィルムを形成する。その後、シート状の前駆体に電子線を照射し、エチレン単位を含む共重合体の分子間の架橋構造を形成し、接着シートを製造する。

#### 【0041】

上記の組成物前駆体は、通常、その原料となる成分を、混練または混合装置を用いて、実質的に均一になるまで混合して調製する。この様な装置として、ニーダー、ロールミル、エクストルuder、プラネタリーミキサー、ホモミキサー等が使用できる。混合時の温度および時間は、エチレンーグリジシル（メタ）アクリレート共重合体とロジンとの反応が実質的に進行しない様に選択され、通常20～120℃の範囲の温度、1分～2時間の範囲の時間である。

#### 【0042】

120℃、6.28 rad/秒の条件で測定した組成物前駆体の複素弾性率  $\eta^*$  は、好適には500～1,000,000 poise、特に好適には1200～10,000

0 poiseの範囲である。複素弾性率 $\eta^*$ が低すぎると所定の厚みに成形（コーティングを含む）するのが困難になるおそれがあり、反対に高すぎると連続的に成形することが困難になるおそれがある。

#### 【0043】

上記基材としてはライナーを用い、ライナーとしては、剥離紙、剥離フィルム等の通常のもので使用できる。メルトコーティングは、通常60～120℃の範囲の温度にて行う。コーティングには、ナイフコーター、ダイコーター等の通常の塗布手段を用いる。また、エクストルージョン法により基材を用いずにシート状前駆体を形成することもできる。電子線照射は、電子線加速器を用い、通常150～500 keVの範囲の加速電圧、通常10～400 kGyの範囲の吸収線量にて行う。その後、打ち抜きなどの適切な手段により、接着シートの所望の位置に貫通孔を開け、開口領域を形成する。

#### 【0044】

接着シートの厚みは、好適には0.001～5 mm、特に好適には0.005～0.5 mmの範囲である。厚みが薄すぎると、接着シートとしての取り扱いが困難になる傾向があり、反対に厚すぎると、厚さ方向で架橋が不均一になり、接着剤としての信頼性が低下するおそれがある。

#### 【0045】

##### 低融点ハンダ

本発明の導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シートでは、接着シートに設けられた貫通開口領域に低融点ハンダが配設される。低融点ハンダは、一般に約150℃以下の融点を有し、好ましくは120℃より低い融点を有する。上記のように形成された接着シートの開口領域に、ハンダを配置し、必要に応じて剥離ライナーを介して熱圧着機（ボンダー）などの適切な手段で圧着することにより、本発明の熱硬化型接着シートが得られる。圧着温度は、好適には、120℃～150℃である。このような温度であれば、ハンダが十分に溶融流動するとともに、熱硬化性接着剤組成物が溶融して、ハンダと接着剤組成物とが溶融接着するが、接着剤組成物の硬化が有意に進行することがないからである。また、このようにハンダと接着剤組成物とが溶融接着されているので、ハンダをリベット状



にしなくても、その脱落は生じない。なお、低融点ハンダとしては、融点が150℃以下のものであれば特に限定はない。

例えば「電子材料のハンダ付技術 初版第5刷 第114頁」に記載されているものが挙げられ、具体的にはSn/Bi、Sn/Bi/Pb、Sn/Bi/Pb/Cd、Sn/Bi/Zn、Sn/Bi/Pb/Cd/Inなどが挙げられる。または、上記の文献には記載されていないがSn/In、Sn/Pb/Inなどもハンダメーカーより市販されておりこれらも融点が150℃以下であり好ましく用いることができる。特にSn/In（融点117℃）、Sn/Bi（融点139℃）は有害なPbやCdなどを含まないため最も好ましい。

#### 【0046】

導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シートを用いた接着方法

前述の様にして得られるライナー付き接着シートは、たとえば、次のようにして使用する。まず、ライナー付き接着シートからライナーを除去し、第1の被着体と第2の被着体との間に接着シートを挟み、第1の被着体、接着シートおよび第2の被着体とがこの順に積層された積層体を形成する。続いて、その積層体を120℃～300℃の範囲の温度、0.1～100kg/cm<sup>2</sup>の範囲の圧力で熱圧着操作を行い、これら3者が互いに密着した接着構造を形成する。この方法によれば、2つの被着体を、0.1～30秒の範囲の時間で十分な接着力で接着することができる。

#### 【0047】

本発明の熱硬化型接着シートは、上記の様な熱圧着だけでも十分な接着力を発揮するのはいうまでもないが、さらに接着力を高めたい場合はポストキュアを行う。すなわち、上記の接着方法において、上記接着構造は、通常120℃以上、好適には130～300℃の範囲の温度、1分～24時間の範囲の時間の条件で、ポストキュアに付す。ポストキュア工程の時間短縮のため、特に好適な条件は140～200℃、30分～1.2時間である。

#### 【0048】

放熱用接着シート

本発明の導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シートは、例えば、ICチ

ップなどの電子素子と、それから発生される熱を放散するための放熱板などの放熱手段とを接着する放熱用接着シートとして使用される。図2は、本発明の熱硬化型接着シートを用いた電子部品の1態様の分解斜視図を示す。放熱板5、ハンダ配設領域2及び接着剤領域3からなる本発明の熱硬化型接着シート1、ICチップ4、ICチップ4を収容できる開口部を有するスティフナー6、本発明の熱硬化型接着シートであって、スティフナー6と同様の開口部を有する接着シート1、タブ7を順次積層し、120℃～300℃の温度で上記の要領で圧着する。接着シート1のハンダ配接領域2の少なくとも一部は、ICチップ4に配置される領域に対応している。これにより、導電性ととも高い熱伝導性が得られ、チップから発生する熱を良好に放熱することが可能になる。また、接着シート1は、スティフナー6に積層される領域にもハンダが配設されている。スティフナー6は、銅などの金属導電体から形成されているため、上記接着シート1、スティフナー6、スティフナー6と同様の開口部を有する接着シート1を介してタブ7と導通する。これにより、従来の電子部品において必要とされていた端部におけるハンダ導回路は形成する必要がない。このように、本発明の熱硬化型接着シートでは、導電性及び熱伝導性が要求される領域にのみハンダを保持可能に配設することができるので、ハンダの使用量を最小化し、かつ、高い熱伝導性を得ることができる。また、本発明の接着シートをICチップ及びスティフナーと放熱板との接着に用いることで、電子部品製造工程が簡略化される。

【0049】

## 【実施例】

以下において、実施例によって本発明をさらに説明する。

## 1. 接着シートの作製

まず、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体であるCG5001（住友化学工業社製のボンドファースト（商品名）、MFR=350g/10分）70重量部と、エチレンーエチルアクリレート共重合体であるNUC6070（日本ユニカー株式会社製、MFR=250g/10分）25重量部、カルボキシル基を有するロジンであるKR85（荒川化学工業株式会社製、酸価=170mg KOH/g）5重量部とを120℃の温度で7分間、混練し、100μmの剥離

処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）ライナー上に150℃のナイフコーターで塗布し、50 $\mu$ mの熱硬化性接着シート前駆体を作製した。この前駆体の組成を下記の表1に示す。この接着シート前駆体に200kVで150kGyの吸収線量で電子線を照射し、PETライナー上に熱硬化性接着シートを得た。この接着シートを接着シート1と呼ぶ（比較例1の接着シート）。

## 【0050】

12.5重量部のCG5001と、87.5重量部のAgC2001（福田金属箔粉工業社製の銀粉）とを上記のように混練し、PETライナーに塗布し、接着シート前駆体を得た。この前駆体の組成を下記の表1に示す。この接着シート前駆体に上記と同様に電子線を照射し、熱硬化性接着シートを得た。この接着シートを接着シート2と呼ぶ（比較例2の接着シート）。

## 【0051】

【表 1】

表 1 : 接着シート前駆体の組成

	組成 (重量比)
接着シート 1 及び 3 の前駆体	CG5001/NUC6070/KR85=70/25/5
接着シート 2 の前駆体	CG5001/AgC2001=12.5/87.5

注) CG5001 ; 住友化学工業株式会社製、エチレン-グリシメルタクリレート共重合体

(商品名 Bondfast MFR=350 g/10min) .

NUC6070 ; 日本ユニカー株式会社製、エチレン-エチルアクリレート共重合体

(MFR=250 g/10min) .

KR85 ; 荒川化学工業株式会社製、ロジン (酸価=170[mg KOH/g]) .

AgC2001 ; 福田金属箔粉工業製、銀粉.

【 0 0 5 2 】

上記接着シート 1 を図 3 に示す寸法でカッティングし、貫通開口領域を設けた

シートを得た。この際、剥離処理されたPETライナーを貼り替えた。次に、千住金属社製の厚さ100 $\mu$ m、幅1mm、融点114℃の低融点ハンダリボンを長さ8mmに切断し、接着シート1の貫通開口領域中に配置し、ボンダーで圧着し、本発明の熱硬化型接着シートを得た。圧着圧力は2kg/cm<sup>2</sup>であり、圧着温度は127℃であり、圧着時間は3秒間であった。接着シート1から得られたこれらの接着シートを、それぞれ、接着シート3と呼ぶ（実施例1の接着シート）。

## 【0053】

## 2. 熱伝導率測定用サンプルの作製

上記のそれぞれの接着シートからPETライナーを剥離し、接着シートで2枚の厚さ500 $\mu$ mの銅板間の接着を行なった。実施例1では接着シートを2枚重ねにして接着を行い、比較例1及び2では1枚で行なった。圧着条件は2kg/cm<sup>2</sup>で、圧着温度は175℃で、圧着時間は10秒間であった。それぞれのサンプルを糸鋸で10mm×10mmに切断し、熱伝導率測定用サンプルとした。また、熱伝導率測定用対照サンプルとして、10mm四方の厚さ490 $\mu$ mのステンレス板（SUS304（BA））を用いた。下記の表2に、実施例1及び比較例1～2の測定用サンプル及び対照サンプルの構成を示す。

## 【0054】

【表 2】

表 2 : 測定用サンプルの構成

	接着シート	厚み [ $\mu\text{m}$ ]	サンプルの形状	使用した銅板
実施例 1	接着シート 3	100 (50 $\times$ 2)	両面を銅板で圧着	厚み 500 $\mu\text{m}$
比較例 1	接着シート 1	50	両面を銅板で圧着	厚み 500 $\mu\text{m}$
比較例 2	接着シート 2	50	両面を銅板で圧着	厚み 500 $\mu\text{m}$
対照	SUS304 (BA)	490	基材のまま	なし

【0055】

### 3. 熱伝導率測定

熱伝導率の縦型比較法に基づき測定する装置を作製し、それぞれのサンプルの熱伝導率を測定した。図4に装置の概略図を示す。図に示すように、2つのジグの間に、サンプル(S)を挟んで固定した。ジグ(J)には圧延銅棒(JIS C1100、断面直径10mm)を用いる。上部側のジグをWATLOW社製のヒータ(H)により加熱し、加熱されたジグからサンプルを通して下部側のジグに熱が流れるようすを測定する。ジグには、先端直径が500 $\mu$ mのK熱電対(T)を2本、4mmの間隔でジグの中心部まで埋め込むことで、ジグに流れる熱量を測定する。反対側のジグの底部には水冷ユニットを取り付け、サンプルからの熱を除去する。ジグを流れる熱量(W)は、圧延銅棒の熱伝導率を391W/mKとし、2本の熱電対の間の温度差( $\Delta T$ (K))及びその距離(m)並びに圧延銅棒の断面積( $m^2$ )から測定される。

測定するサンプルを、上記ジグ間にはさみ、銀ペーストを用いて密着をはかり、3kgの錘でデッドロードをかける。また、この際、サンプルの両表面にそれぞれ熱電対(T)を少量の瞬間接着剤で取り付け、サンプルの両表面の温度を測定できるようにする。この状態でヒータ(H)より熱を発生させ、1時間後に、各測定点の温度変化が一定したところで、上部ジグの2点及びサンプルのそれぞれ両表面で温度を測定する。なお、測定部分にはガラスの覆いを用いて、部屋の温度の影響を極力減らす。以上の要領で測定された結果を下記の表3に示す。

【0056】

【表 3】

表 3 : 測定結果

	上部ジゲの熱電 対の温度差[°C]	サンプル間の 温度差[°C]	サンプルの熱 抵抗[°C/W]	サンプルの熱 伝導率[W/mK]
実施例 1	10.8 (約83±12W)	10.6	約0.13±0.02	7.8±1
比較例 1	2.6 (約20±3W)	38.2	1.91±0.3	0.26±0.04
比較例 2	3.2 (約25±4W)	24.1	0.96±0.15	5.2±0.8
対照	2.8 (約21±3W)	6.3	0.29±0.04	17±2

【0057】

表 3 の対照サンプルの結果から、この測定法で測定した SUS 304 の熱伝導



率は約  $17 \pm 2$  (W/mK) であり、これは文献値 (伝熱工学資料、改訂第4版、第318頁)  $16.5$  (W/mK) に近いことから、上記測定で得られた熱伝導率は妥当な値であることがわかる。したがって、表3からわかるように、実施例1の熱抵抗は比較例1及び2のそれと比較して低く、本発明の熱硬化型接着シートは熱伝導率が高く、放熱用途に適していることが判る。このため、同一の放熱性を得るためには、使用する金属量を減らすことができ、経済的である。

【0058】

【発明の効果】

本発明では、より安価で、高い熱伝導率及び導電性を有する熱硬化型接着シートが得られる。

また、本発明の熱硬化型接着シートは、TAB方式で形成された電子部品における電子素子の放熱用途に応用するとき、電子素子及びスティフナーを1枚の接着シートで放熱板に接着することができるので、製造工程を簡略化でき、経済的に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

TAB方式で形成された従来の電子部品の断面図を示す。

【図2】

本発明の熱硬化型接着シートを用いた電子部品の1態様の分解斜視図を示す。

【図3】

実施例において用いる本発明の熱硬化型接着シートの上面図である。

【図4】

熱伝導率の測定装置の概略図を示す。

【符号の説明】

- 1…熱硬化型接着シート
- 2…ハンダ配設領域
- 3…接着剤領域
- 4…ICチップ
- 5…放熱板

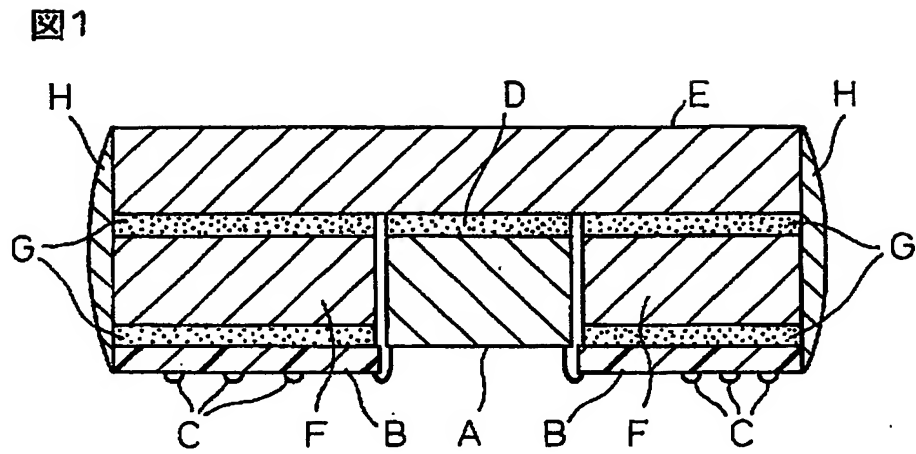
6…スティフナー

7…タブ

【書類名】

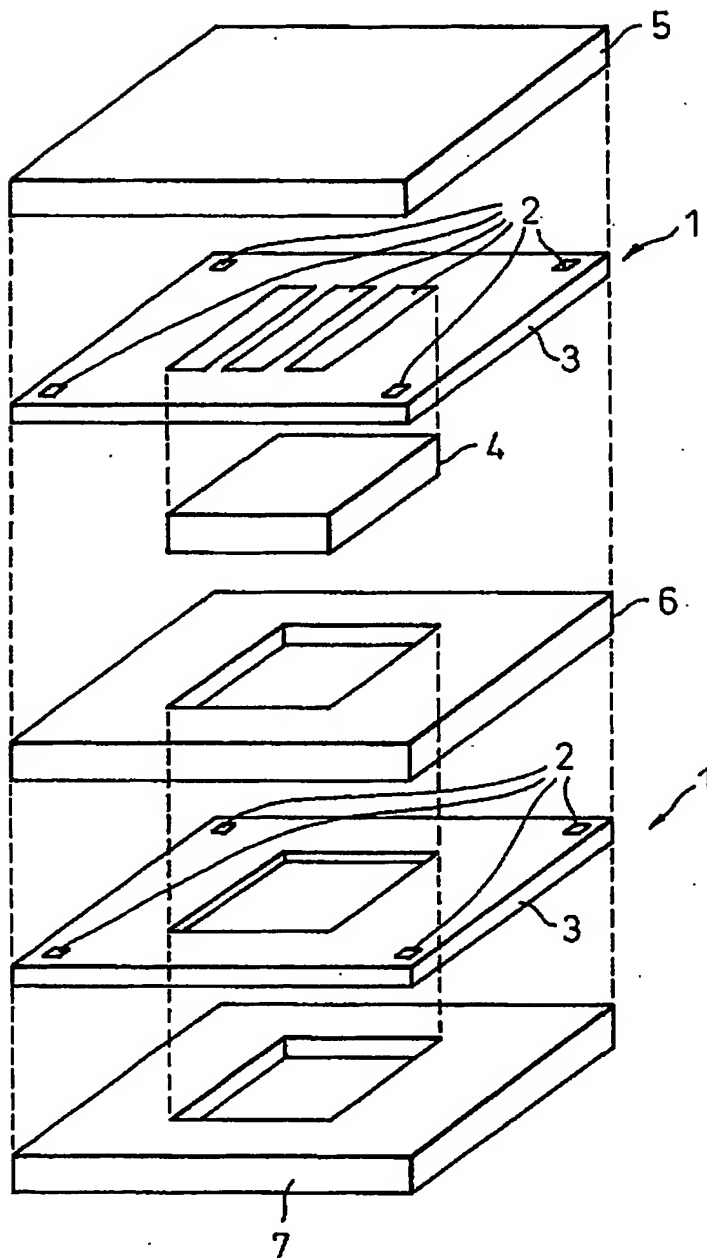
図面

【図1】



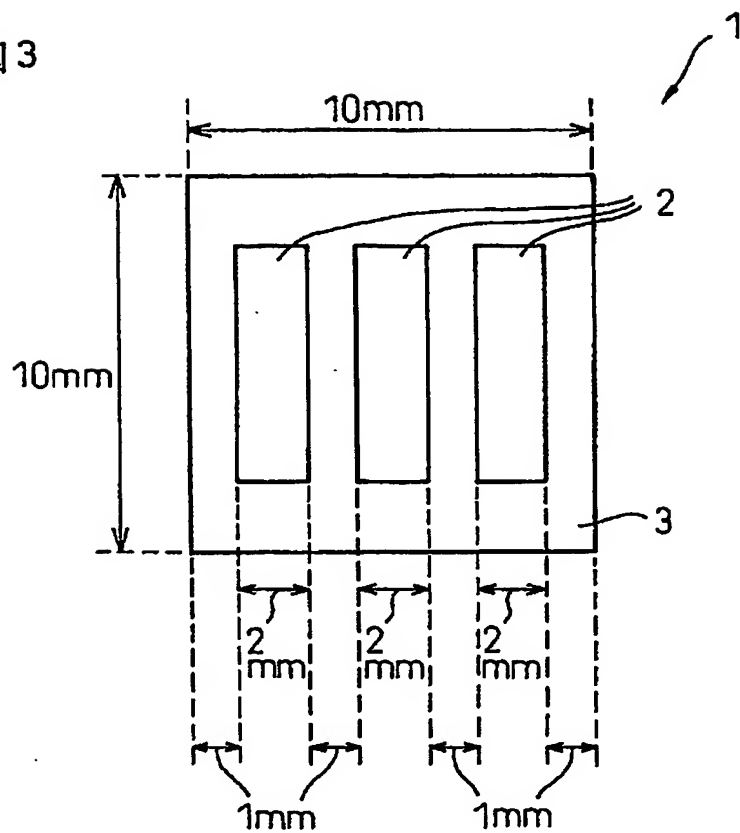
【図2】

図2



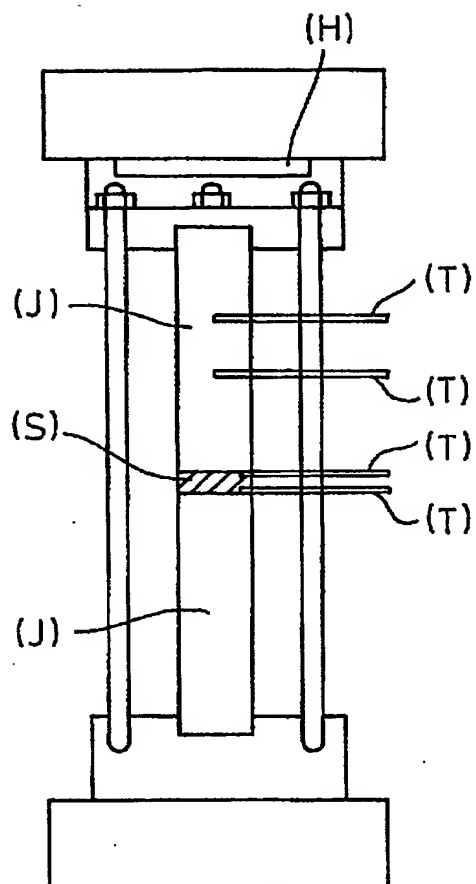
【図3】

図 3



【図4】

図4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より安価で、高い熱伝導率及び導電性を有する熱硬化型接着シートを提供する。

【解決手段】 (A) エチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体及びカルボキシル基を有するロジンを含み、電子線照射により前記共重合体のエチレン間に架橋を施した熱硬化性接着剤組成物からなる熱硬化性接着シートであって、所望の位置に貫通開口領域を設けたシート、(B) 前記所望の位置に設けられた貫通開口領域に配設された低融点ハンダとを含む、導電性及び熱伝導性を有する熱硬化型接着シート。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-100200
受付番号	50200475474
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 4月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	599056437
【住所又は居所】	アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター
【氏名又は名称】	スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】

【識別番号】	100077517
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】	100092624
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】	100087871
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】	100082898
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】	100081330
--------	-----------



認定・付加情報（続き）

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森  
ビル 青和特許法律事務所  
【氏名又は名称】 樋口 外治

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[599056437]

1. 変更年月日 1999年 4月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント  
ポール, スリーエム センター

氏 名 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー